

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-70550

| | | | |
|--------------------------------|-------|-------------------------------|-----------------------|
| ⑬ Int.Cl. ¹ | 識別記号 | 序内整理番号 | ⑭公開 昭和62年(1987)4月1日 |
| C 22 C 38/00 19/03 19/07 | 3 0 4 | 7147-4K 7518-4K 7518-4K | |
| C 23 C 14/34 | | 7537-4K | |
| G 11 B 11/10 | | A - 8421-5D | |
| // C 22 C 1/04 33/02 | | 7511-4K 7511-4K | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁) |

⑮発明の名称 ターゲット材

⑯特 願 昭60-208098

⑰出 願 昭60(1985)9月20日

⑱発明者 土方 研一 大宮市北袋町1丁目297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ⑲発明者 佐藤 一幸 大宮市北袋町1丁目297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ⑳発明者 丸山 仁 大宮市北袋町1丁目297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ㉑発明者 古橋 亮子 大宮市北袋町1丁目297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ㉒出願人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号
 ㉓代理人 弁理士 富田 和夫 外1名

明細書

1. 発明の名称

ターゲット材

2. 特許請求の範囲

Gd, Tb, Dy, Ho, TmおよびEr並びにこれらの合金からなる群より選ばれた希土類金属1種または2種以上：30～50重量%，

Fe, CoおよびNi並びにこれらの合金からなる群より選ばれた鉄族金属1種または2種以上と不可避不純物：残り、

からなる組成を有し、かつ

前記希土類金属と鉄族金属との金属性化合物と、鉄族金属単体とが焼結によつて結合した微細な混合組織を有することを特徴とするターゲット材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、光磁気記録材料として最近注目されている希土類金属と鉄族金属とからなる薄膜をスパッタリングによつて製造する際に用いられるターゲット材に関するものである。

〔従来の技術〕

希土類金属と鉄族金属とからなる光磁気記録媒体をスパッタリングによつて製造する際に用いられるターゲット材として、従来、

1) 所定割合の希土類金属と鉄族金属とを真空中または不活性ガス雰囲気中で完全にアーチ溶解して固化した合金インゴットを切断、研削等によつて所定寸法に仕上げた合金ターゲット材、

2) 鉄族金属板上に希土類金属チップを置くか、またはその逆に希土類金属板上に鉄族金属チップを置くことによつて、2種のターゲット材を組み合わせた複合ターゲット材、

3) 前記1)の方法によつて製造した合金インゴットを粉碎して得た合金粉末をホットプレスによつて成形した合金ターゲット材(特願昭59-211967号)、および

4) 微細に分割した希土類金属と鉄族金属との混合物に、真空中または不活性ガス雰囲気中において、この混合物中に存在する金属成分系の共融点未満の温度で熱間成形を施して、希土類金属と鉄族金属との界面に金属間化合物を形成させるとともに希土類金属と鉄族金属とを接合させた焼結ターゲット材(特願昭59-219227号)、が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、前記1)の合金ターゲット材は、

- I) ターゲットの寸法が、溶解炉の大きさ、形状に依存するために大径のターゲットが得られず、
- II) また、アーク溶解だけでは所望の寸法、形状を有するターゲット、特に薄肉のターゲットを得ることができないために切断、研削等の後加工を必要として、生産性が低下し、

III) しかもこのターゲット材は脆いために、後加工を施し難く、かつ歩留りが悪く。

つぎに、前記2)の複合ターゲット材は、

- I) 板とチップとの間で異常放電を起しやすく、

さらに、前記4)の焼結ターゲット材では、

- I) 希土類金属は元来鉄族金属よりもスパッタリング速度が高いために、ターゲット材中に単体の形で存在する希土類金属が、同じく単体で存在する鉄族金属や金属間化合物を構成する各金属成分よりも優先的にスパッタされ、それによつてスパッタリング中に生成しつつある膜の組成が時間の経過とともに変化して、膜の組成が安定しない、という問題があつた。

〔研究に基づく知見事項〕

そこで、本発明者等は、このような問題を解決するためには種々研究を重ねた結果、

- I) Gd, Tb, Dy, Ho, TmおよびEr並びにこれらの合金のうちのいずれか1種以上からなる希土類金属が、Fe, CoおよびNi並びにこれらの合金のうちのいずれか1種以上からなる鉄族金属との間で金属間化合物を形成すると、この金属間化合物に取り込まれた希土類金属は、単体の場合よりもスパッタリング速度が低下して鉄族金属単体のスパッタリング速度に近づくこと、

II) 希土類金属と鉄族金属が大きさを塊りとなつて分布し、しかも単体の希土類金属と鉄族金属とはそのスパッタリング速度が相違しているために、長時間スパッタリングを続けると5~10at. %の組成変化を生じ、

また、前記3)の合金粉末をホットプレスして得られた合金ターゲット材は、

I) 合金インゴットの粉碎によつて不純物が混入していくのを避けることができず、

II) 合金粉末をホットプレスしただけなので、でき上つたターゲットは機械的に脆く、

III) 希土類金属自体が元來優めて酸化しやすいために前記粉外工程等によつてターゲット材中の希土類金属酸化物の量が増大し、それに応じて単体の希土類金属の割合が低下するので、スパッタリングによつて所望の磁気特性を有する膜を得ることができないばかりか、甚だしい場合は、スパッタリングによつて生じた膜が、前記酸化物の影響で、光磁気記録に必要な垂直磁化膜にならないことも多く、

(2) したがつて、単体の希土類金属と鉄族金属およびこれら金属の間で生成した金属間化合物からなる前記4)の焼結ターゲット材中の希土類金属単体を金属間化合物に変えて、そのターゲット材を、この金属間化合物と鉄族金属単体とが焼結によつて結合した微細な混合組織とすると、もはや単体の希土類金属を含んでいないこのようないターゲット材では、希土類金属と鉄族金属とのスパッタリング速度の差が殆ど無くなる結果、スパッタリング中に膜の組成が変化していくという問題を克服できること。

(3) このようなターゲット材では金属間化合物の含有量が著しく増大するので、その強度が低下するものと予想されるにも拘らず、このターゲット材の組織中に混在している単体の鉄族金属によつて、ターゲット材の強度は意外に低下しないでその十分な加工性が保証されるとともに、熱収縮に基づく割れの発生も回避できることを見出した。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、上記知見に基づいて発明されたもので、光磁気記録媒体として利用される希土類金属と鉄族金属とからなる膜をスパッタリングによって製造する場合、そのスパッタリング中に膜の組成変化を起さないターゲット材を提供することを目的とし。

Gd, Tb, Dy, Ho, TmおよびEr並びにこれらの合金からなる群より選ばれた希土類金属 1種または2種以上：30～50重量%。

Fe, CoおよびNi並びにこれらの合金からなる群より選ばれた鉄族金属 1種または2種以上と不可避不純物：残り、

からなる組成を有し、かつ

前記希土類金属と鉄族金属との金属間化合物と、鉄族金属単体とが焼結によって結合した微細な混合組織を有することを特徴とするターゲット材、に係るものである。

〔発明の具体的な説明〕

以下、この発明の構成および付帯事項について具体的に説明する。

第Ⅱa族元素、Si, Ca, Al, C, P, S, Ta, Mn, O等の不純物が、ターゲット材の特性に悪影響を与えない範囲で微量含まれることは許容される。

2. 組織

前述のとおり、この発明のターゲット材に微量の不可避的不純物が含まれていても、このターゲット材は実質的に希土類金属と鉄族金属との金属間化合物と、鉄族金属単体とが焼結によって結合した微細な混合組織を形成しており、一般に1～500μmの寸法を有する微細な球状または片状の鉄族金属単体はターゲット材に必要な強度を与えるとともに、前記金属間化合物と共に、膜の組成が安定したスパッタリングを可能にする。

3. 製造方法

上記のようなターゲット材は、例えば下記のような一連の工程を経て製造される。

a) まず最初に、微細に分割された、例えば粉末、小粒または小片のGd, Tb, Dy, Ho, TmおよびEr並びにこれらの合金からなる希土類金属と、Fe, CoおよびNi並びにこれらの合金からなる鉄族金属

1. 組成

ターゲット材の一方の成分となるGd, Tb, Dy, Ho, TmおよびEr並びにこれらの合金のうちのいずれか1種以上からなる希土類金属の含有量が、ターゲット材全体の30重量%未満になつたり、あるいは50重量%を越えると、そのターゲット材は、光磁気記録媒体として利用するのに適した磁気特性を備えた膜を生成しなくなるので、この発明ではターゲット材中に含有させる希土類金属の量を30～50重量%と定めた。

上記のこれらの合金とは、Gd, Tb, Dy, Ho, TmおよびErのうちの2種以上からなる合金、例えばGd-Tb, Dy-Tb, Gd-Dy-Tb, Ho-Gd-Tbの各合金を意味し、ターゲット材の他方の成分となる鉄族金属に関するこれらの合金とは、Fe, CoおよびNiのうちの2種以上からなる合金、例えばFe-Co, Fe-Ni, Fe-Co-Niの各合金を意味する。

この発明のターゲット材の中に、原料として使用した希土類金属および鉄族金属中にもともと不可避的に随伴していた不純物、例えば周期律表の

とを用意し、これらを所定割合に配合したものをお不活性雰囲気において、例えばボールミルにより密に混合して、希土類金属：30～50重量%、鉄族金属：残り、からなる組成を有する混合物を形成させ、

b) ついで、この混合物に、一般に圧力：0.01～ 10^{-6} Torrの真空中またはアルゴンガスのような不活性ガス雰囲気中で、前記混合物中に存在する金属成分系の液相発現温度未満の温度、すなわち前記金属成分系の共融点よりも例えば300～500℃低い温度において熱間バック压制、ホットプレス、熱間静水圧プレス(HIP)、熱間鋳造等による熱間成形を施して、前記混合物中の各金属粒子の塑性変形、希土類金属と鉄族金属との間の部分的な固相拡散、およびその結果としての界面における金属間化合物の形成と接合を起して、前記希土類金属と鉄族金属からなる高密度、すなわち一般に95～100%の相対密度を有する緻密で強度の高い成形体を形成させ、

c) その後、同じく真空中または不活性ガス雰

圧気中で、前記成形体中に存在する金属成分系の液相発現温度以上の温度、例えば前記金属成分系の共融点ないしこれよりも200°C高い温度に、その成形体を短時間加熱する処理、例えば高周波加熱による急速かつ短時間の加熱処理または電子ビーム照射の走査による急速かつ短時間の加熱処理を前記成形体に施し、成形体中のすべての希土類金属を金属間化合物に変換することによつて、前記混合物の成分組成と実質的に同一の成分組成を有する焼結ターゲット材が得られる。

なお、前記工程a)において、鉄族金属は好みくは平均粒径：50～300μmの粉末ないし小粒が使用され、この平均粒径が50μm未満になると、得られたターゲット材において鉄族金属粒子同志の連繋が不十分となつて、これが脆くなり、一方これが300μmを越すと、均一混合が十分達成されないことと、金属間化合物形成後でも平均粒径：200μm以上の鉄族金属単体が残ることから、スパッタリング被膜の組成むらをもたらす虞れがあり、また希土類金属では平均粒径：10

の酸素濃度が0.5重量%以上に上昇する上に、液相だけが流動するというトラブルが発生するので、この熱間成形は前記液相発現未満の温度において遂行され、この液相発現温度は、例えば前記系がFe-Tbの場合は840°C、Fe-Co-Tbの場合は695°C、Fe-Tb-Gdの場合は830°C、そしてCo-Gdの場合は630°Cである。

ホットプレスにおいては通常100～200kg/cm²の圧力が適用され、そのホットプレスを施す時間は、前記の作用を起すのに十分な時間であればよく、その温度や圧力によつても異なるが、一般に2時間以上である。

熱間パック圧延においては、希土類金属と鉄族金属との前記混合物に対して拡散を起しにくい金属例えばステンレス鋼でできた缶に前記混合物を充填し、その缶内の圧力が10⁻⁵Torr以上の真空中になるまで缶内ガスの真空引きを遂行して、この缶内に前記混合物を真空パックする。ついで、このようにパックされた前記混合物に、その混合物中に存在する金属成分系の液相発現未満の温度に

～300μmの粉末ないし小粒を使用するのが好ましく、それが10μm未満になると、鉄族金属との間で生ずる混合むらが顕著となり、一方それが300μmを越すと、前記c)の熱処理においてすべての希土類金属が金属間化合物に変化するのに時間がかかりすぎるとともに、その熱処理後に組成むらが生じやすい。一般に、希土類金属と鉄族金属とを均一に混ぜ合わせるには両者の平均粒径にできるだけ差がないのが好ましい。

希土類金属と鉄族金属はいずれも高純度（それぞれ純度：99重量%以上および99.0重量%以上）であること、特に低酸素濃度（いずれも酸素濃度：0.1重量%以下）であることが望ましい。

つぎに、前記工程b)によつて施される熱間成形においては、薄板状のターゲット材を製造する場合、特にホットプレスと熱間パック圧延が適しており、この熱間成形中に適用される温度が前記混合物中に存在する金属成分系の液相発現温度以上の温度になると、熱間成形中に生じた液相によつて金属が酸化されやすくなる結果、ターゲット材

において圧延機により、1回当たりの圧下率：3～10%で熱間パック圧延を施すが、一般に、このときの圧下率が10%を越すとターゲット材に割れが生ずる場合があり、また成形体の相対密度が95%未満であると、後の熱処理工程における急速な温度上昇によつて割れが発生し易くなる。圧延によつて形成された成形体は、その周囲の缶を旋盤またはシェーバで取り除くことによって、缶の中から取り出される。

最後に、前記工程c)において施される熱処理では、成形体中に残存するすべての希土類金属を金属間化合物に転化するために、この成形体を、その中に存在する金属成分系の液相発現温度以上の温度、すなわち液相発現温度ないしこれよりも例えば200°C高い温度に短時間、例えば10秒～15分間加熱する。

このような条件を満たす熱処理は、特に高周波加熱および電子ビーム照射の加熱によつて好都合に達成され、この熱処理においてもターゲット材の酸素含有量の増大を防ぐために、前記熱間成形

において用いた雰囲気と同様な真空中または不活性ガスの雰囲気が適用される。

高周波加熱は、例えば下記の方法、すなわち、高周波加熱炉中でグラファイト製またはアルミナ製の治具上に成形体を載せ、 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Torrの真空中または圧力：0.01～1.0Torrのアルゴンガス中、高周波加熱により、前記成形体を10～40°C/secの昇温速度で900～1200°Cまで加熱して、この温度で10～900秒保持した後、例えば不活性ガスの吹付けなどで急冷することによって遂行され、また電子ビーム照射による熱処理は、例えば下記の方法、すなわち、 1×10^{-8} Torr以上の真空度に保持された電子ビーム溶解炉中で、水冷Cuハース上に置かれた成形体に、出力： $6.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ KW、回転速度：0.5～1.5mm/secで電子ビームを照射し、このよう照射を成形体全体に通常1回～5回走査し、その後速に冷却することによって遂行される。

[実施例および実施例に基づく効果]

ついで、この発明を実施例により比較例と対比

より、温度：600°Cおよび1回当たりの圧下率：10%において、缶全体の厚み（高さ）が4.5mm程度に圧縮されるまで熱間パック圧延を施し、この圧延されたステンレス缶を旋盤で取り除いて、その内部で圧延された相対密度：100%のTb-Fe成形体を取り出した。

c) その後この成形体を、熱処理炉中に装入し、圧力： 1×10^{-5} Torr以下の高真空中で、800°C/hrの昇温速度で830°Cまで昇温し、この温度で1分間保持した後、アルゴンガスを吹き付けて室温まで急冷した。

ここのようにして得られたTb₂₀Fe₈₀の組成を有するターゲット材を顕微鏡によつて組織観察したこと。TbはすべてFeとの間で金属間化合物を生成するとともに、その一部は共晶反応を起して約847°Cで融液となるので、このターゲット材では、第6図のa～cに示したよだ、この金属間化合物とその共晶の間にFe単体が均一に分布した微細な混合組織が形成され、このFe単体粒子の寸法は10～50μmであり、またこのターゲット

しながら説明する。

実施例1

a) いずれも平均粒径：100μmを有する純度：99.9%のTb粉末と純度：99.99%のFe粉末（以上重量%）とを、Tb:Feの配合割合が4.1.5.7:5.8.4.3（重量%）となるように所定量秤量したものとボールミルを用いて30分間トルエン中で混合し、乾燥して総重量250gの混合粉末を調製した。

b) ついで、肉厚：1.2mmを有し、かつ内部に直径：12.0mm×厚さ（高さ）：4.0mmの円板状の空間を有するステンレス缶の中央に内径：12.7mm×長さ：50.0mm×厚さ：1.0mmのステンレス管を垂直に取り付けて、前記円板状の空間内に前記混合粉末を充填してから、前記ステンレス缶の内部を排氣して真空度： 1×10^{-5} Torrまで真空引きした後、前記ステンレス缶の根もとをガスバーナーで加熱圧延して前記混合粉末を前記ステンレス缶内に密封した。このようにステンレス缶内に真空パックされた混合粉末に、通常の圧延機に

材の相対密度は100%で抗折力は11.0kg/mmであつた。

ついで、このターゲット材の性能を評価するために、これを直径：12.7mm×厚さ：2mmの円板に加工したターゲットを基にして、アルゴン分圧： 5×10^{-2} Torrでアリスバッタを30～60秒間旋した後、バイアス電圧：0V、スパッタ電力：7.5Wと一定に保ち、前記ターゲットを2～5rpmの速さで回転させながらスライドガラスをターゲットから7.0mm離し、ターゲット直上中心、その中心から3mm、同6mmと位置を換えてマグネットロンスパッタリングを施して光磁気記録用の膜を製造した。

このとき得られた膜の酸素含有量は1.5～2.0at.%で、その膜のTb量のスパッタリング時間の経過に対する変化を第1図に示す。

第1図から、スパッタリング時間が長時間にわたっても膜組成の変化が±0.2at.%と極めて小さいことがわかる。

実施例2

希土類金属として純度：99.9重量%のGd、および鉄族金属として $Fe_{87}Co_8$ の原子比を有する純度：99.99%のFe-Co合金を、48.27:51.73(重量%)の割合で使用し、その他の製造条件やスパッタリング条件等はすべて実施例1と同じにして $Gd_{2.5}Fe_{87}Co_8$ の成分組成(原子比)を有するターゲット材と、そのターゲット材を使用してスパッタした膜をそれぞれ製造した。

このターゲット材を実施例1と同様に組織観察したところ、GdはすべてFeおよびFe-Coとの間で金属間化合物を生成するとともに、その一部は溶融して共晶を形成し、このターゲット材では、第7図のa～cに示したようだ。これらの金属間化合物とその共晶の間に10～100μmの大きさのFe単体粒子が均一に分布した混合組織が形成され、またこのターゲット材の相対密度は99.8%で、抗折力は13.2kg/mmであった。

このターゲット材から得られた膜の酸素含有量は0.8～2.0at.%で、スライドガラスをターゲットの中心から3mmずらした場合のその膜のGd量お

第3図から、この膜の組成がスパッタリング時間の経過に対して極めて不安定であることがわかる。

比較例2

直徑：12.7mm×厚さ：1.5mmの寸法を有する純度99.99%のFe板上に、直徑：10mm×厚さ：2.0mmの寸法を有する純度：99.9%のTbチップ65個を同心円状に並べることによって形成されたFeとTbとの複合ターゲットを使用して、実施例1と全く同じ条件でスパッタリングを実施した。この複合ターゲットは、上からみると、面積比でTb:Fe=40.5:59.5となり、これを原子%比に直すと、 $Tb_{2.0}Fe_{80}$ の成分組成となつた。

このときに得られた膜の酸素含有量は1.8～2.7at.%で、スパッタリング時間の経過に対するその膜のTb量の変化を第4図に示した。

第4図から、時間の経過とともに膜の組成が著しく変化することがわかる。

比較例3

実施例1のb)において得られたTb-Fe成形体を

およびCo量のスパッタリング時間に対する変化を第2図に示した。

第2図から、長時間のスパッタリング時間にわたって膜の組成変化が±0.1at.%と極めて小さいことがわかる。

比較例1

所定割合のTbとFeとをアーチ溶解によって完全に溶解混和して合金化した、原子比で $Tb_{3.0}Fe_{7.0}$ の成分組成を有する合金ターゲット材を製造した。

このターゲット材から製作した直徑：7.5mm×厚さ：3mmの寸法を有するターゲットを利用し、その他の諸条件を実施例1と同じにしてスパッタリング膜を形成させた。

このようにして得られた膜は7.0～12.0at.%という多量の酸素を含有して、スパッタリング時間：2時間、3.5時間および6時間において得られた膜はいずれも垂直磁化膜とはならないで、面内磁化の特性を示し、膜の保磁力からその実効Tb量を外挿してTb量を求め、このTb量とスパッタリング時間との関係を第3図に示した。

仕上加工することによって製造したターゲットを使用して、実施例1と全く同じ条件でスパッタリングを実施した。

このときに得られた膜の酸素含有量は0.1～0.4at.%で、その膜のTb量のスパッタリング時間の経過に対する変化を第5図に示した。

第5図から、このターゲットによって得られた膜の組成も時間の経過とともに著しく変化することがわかる。

〔発明の総合的効果〕

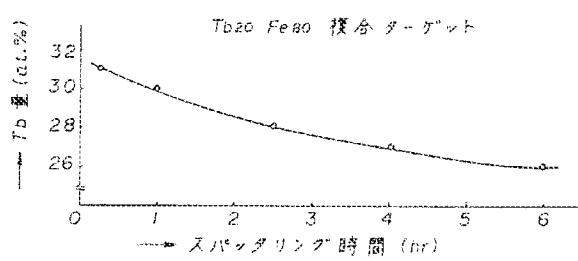
以上の説明から明らかのように、この発明によると、組成が安定し、かつ酸素濃度の低い光磁気記録媒体を生成する、高強度のスパッタリング用ターゲット材を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、この発明のターゲット材を使用してスパッタリングを実施した場合、それによって生じた膜の組成とスパッタリング時間との関係を示すグラフ、第3図～第5図は比較タ

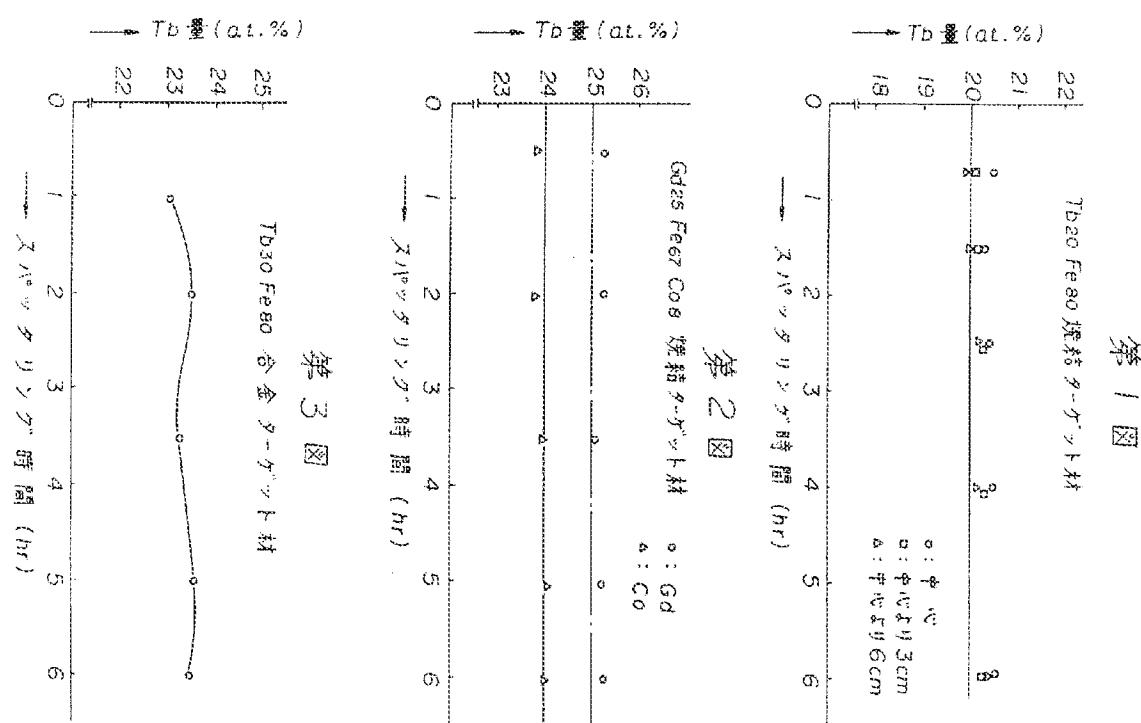
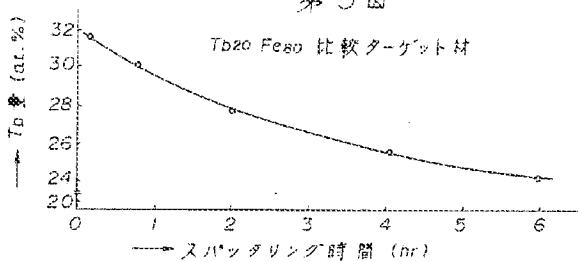
ターゲット材を使用した場合の同様な関係を示すグラフ、第6図および第7図のa～bはこの発明のターゲット材の金属組織を示す顕微鏡写真、そして第6図および第7図のcはこれらの顕微鏡写真で示された金属組織をわかりやすくするための模式的な説明図である。

第4図

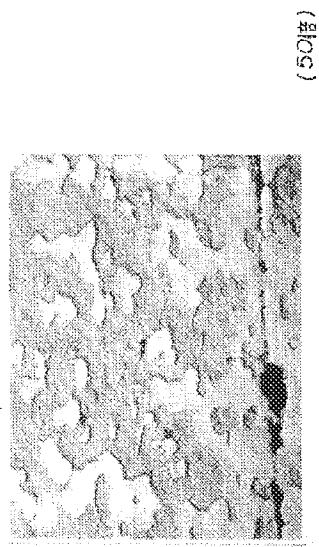


出願人 三菱金属株式会社
代理人 富田和夫 外2名

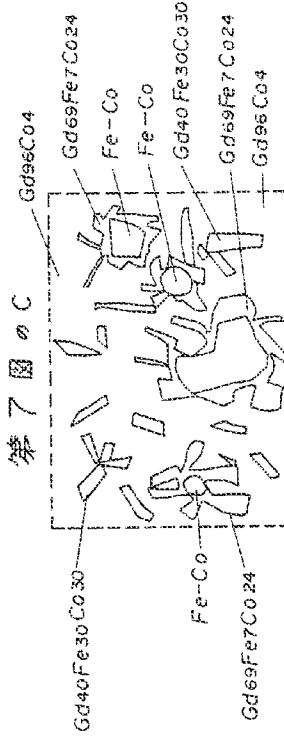
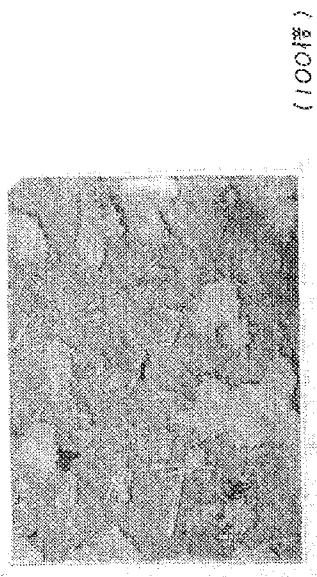
第5図



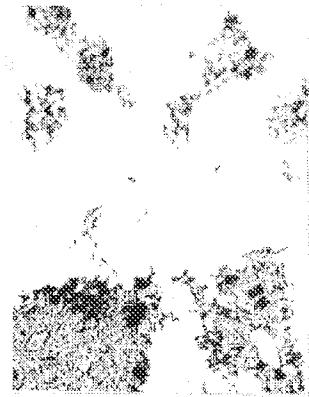
第7図 a



第7図 b



第6図 a



(50倍)

第6図 b



(100倍)

第6図 c

